

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-017433

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-017433 ]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

REC'D 21 MAR 2003

WIPO

PCT

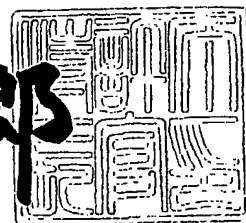
## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3012567

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-39941

【提出日】 平成14年 1月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小澤 孝

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

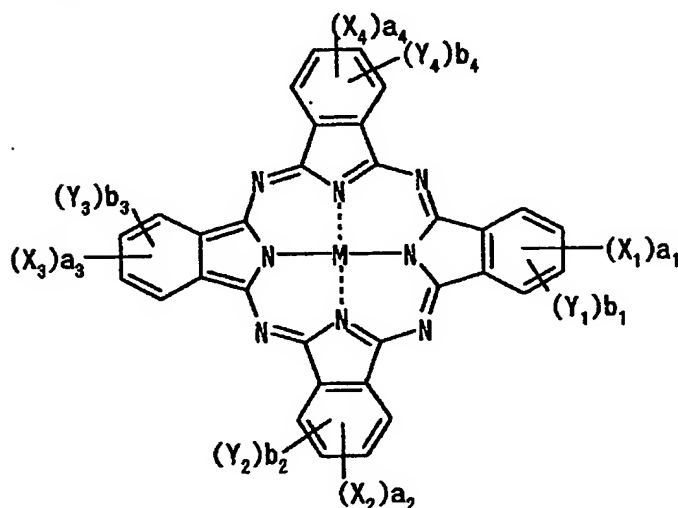
【発明の名称】 インクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表される少なくとも 1 種の染料を、水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット記録用インクであって、25℃における該インクの粘度が  $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【化 1】

一般式 I



一般式 I において  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  はそれぞれ独立に  $-\text{SO}-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 、スルホ基、 $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ 、または  $-\text{CO}_2\text{R}_1$  を表す。

$Z$  はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$  はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  および  $Y_4$  はそれぞれ独

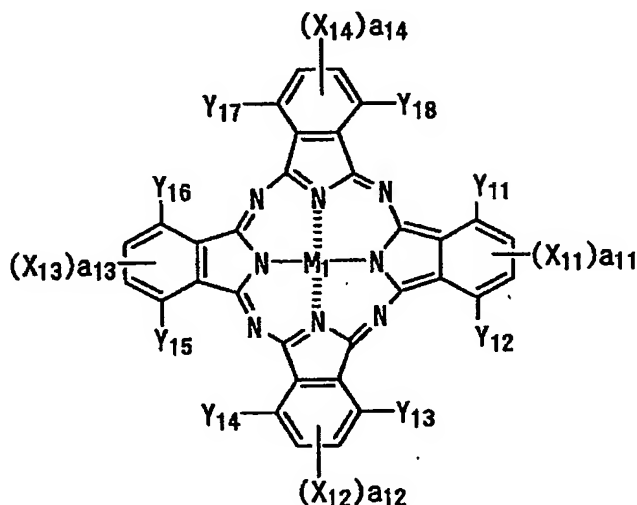
立に、一価の置換基を表す。

$a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に0～4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に0～4の数を表す。なお、 $a_1 \sim a_4$ 及び $b_1 \sim b_4$ が2以上の数を表す時、複数の $X_1 \sim X_4$ 、及び $Y_1 \sim Y_4$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。 $M$ は水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【請求項2】一般式(I)で表される染料が下記一般式(II)で表わされる染料であることを特徴とする請求項1に記載のインク。

【化2】

一般式 II



前記一般式(II)において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ 、 $M_1$ は一般式(I)の中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 、 $M$ とそれぞれ同義である。 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1または2の整数を表す。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項4】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が請求項1又は2に記載のインクジェット記

録用インクからなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、得られる画像の品質が高く、保存性にすぐれ、しかも吐出安定性に優れるインクジェット記録用インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なシアン色相を有し、耐候堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C.I.）番号が付与されているような、従来から

良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。堅牢性を向上させる染料として特開昭55-161856号公報に記載の芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエローおよびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。特開昭61-36362号および特開平2-212566号の各公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。これらの問題を解決する手段として、特表平11-504958号に記載の化合物およびインクが提案されている。また、さらに色相や光堅牢性を改良するためにピラゾリルアニリンアゾを用いたインクジェット記録用インクについて（特願2000-80733号）について記載されている。しかしながらこれらのインクジェット記録用インクでは、色再現性、出力画像の堅牢性のいずれも不十分であった。

## 【0005】

さらに、写真画質用のインクジェット専用光沢紙に記録し、室内に貼っておいた場合の画像の保存性が著しく悪い場合があることが判明した。本発明者はこの現象を、オゾン等、何らかの空気中の酸化性ガスによるものと推定している。また、ガラス製の額に入れる等の処置により空気の流れを遮断すると起こらなくなる。

この現象は、写真画質用のインクジェット専用光沢紙において特に顕著であり、写真画質が重要な特徴のひとつとなっている現在のインクジェット記録方式にとって大きな問題であった。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明が解決使用とする課題は、取り扱い性・臭気・安全性等の観点から水性インクにおいて、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相が良好で、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点が無く、過酷な

条件下での画像保存性を良好なインクジェット記録用インクを提供することである。さらに長期間、あるいは過酷な条件下に経時したインクでも吐出安定性が高いインクセットを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

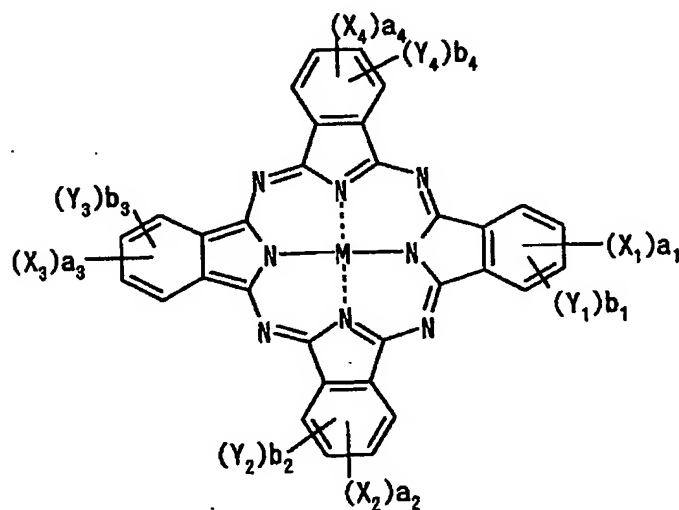
上記課題は、以下の方法により解決された。即ち、本発明によれば下記のインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法が提供される。

(1) 下記一般式(I)で表される少なくとも1種の染料を、水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット記録用インクであって、25℃における該インクの粘度が1~20 mPa・secであることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【0008】

【化3】

一般式 I



【0009】

一般式Iにおいて $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ はそれぞれ独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。

Zはそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の



シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。

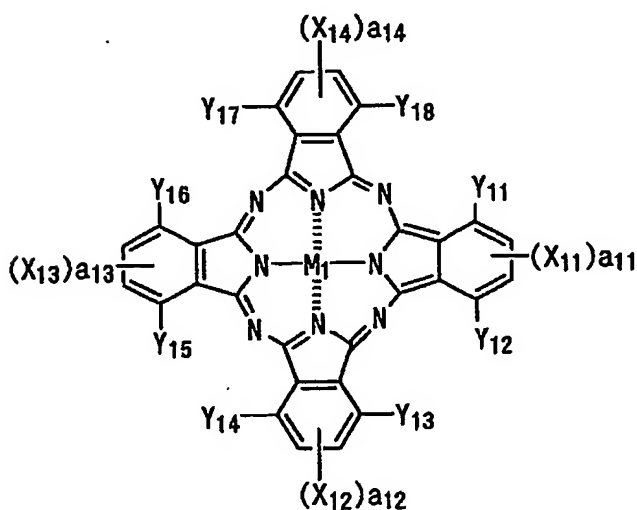
a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>、b<sub>1</sub>~b<sub>4</sub>は、それぞれX<sub>1</sub>~X<sub>4</sub>、およびY<sub>1</sub>~Y<sub>4</sub>の置換基数を表す。a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>はそれぞれ独立に0~4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。b<sub>1</sub>~b<sub>4</sub>はそれぞれ独立に0~4の数を表す。なお、a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>及びb<sub>1</sub>~b<sub>4</sub>が2以上の数を表す時、複数のX<sub>1</sub>~X<sub>4</sub>、及びY<sub>1</sub>~Y<sub>4</sub>はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。Mは水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

(2) 一般式(I)で表される染料が下記一般式(II)で表される染料であることを特徴とする上記(1)に記載のインク。

【0010】

【化4】

一般式 II



【0011】

前記一般式 (II) において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ 、 $M_1$  は一般式 (I) の中の  $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 、 $M$  とそれぞれ同義である。 $a_{11} \sim a_{14}$  はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。

(3) 上記 (1) 又は (2) に記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

(4) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が上記 (1) 又は (2) に記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とするインクジェット記録方法。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用インクにおいて使用する染料は、フタロシアニン染料であり、中でも一般式 (I) で表されるものが好ましい。フタロシアニン染料は堅牢な染料として知られていたが、インクジェット用記録色素として使用した場合、オゾンガスに対する堅牢性に劣ることが知られている。

本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位が 1.0V (vs SCE) よりも貴となることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が 1.1V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.2V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。

#### 【0013】

酸化電位の値 ( $E_{ox}$ ) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

## 【0014】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE（飽和カロメル電極）に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料（例えばハイドロキノン）を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中（染料の濃度は  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ）で直流ポーラログラフィーにより測定した値（vs SCE）を染料の酸化電位とする。

## 【0015】

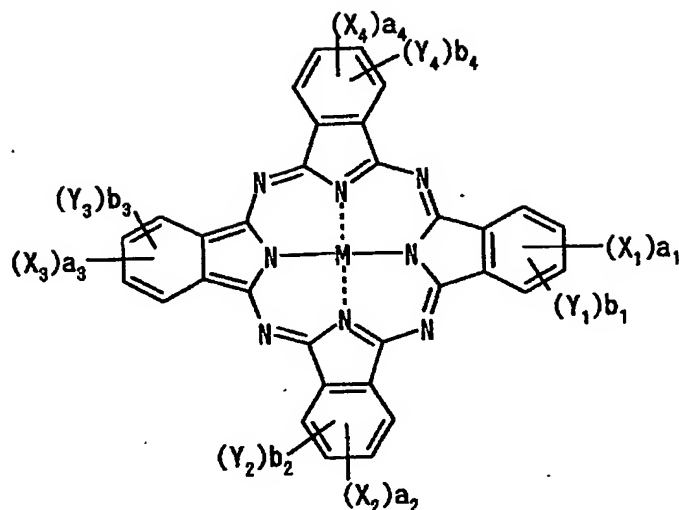
E<sub>ox</sub>の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい（酸化電位が貴である）ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように  $\sigma_p$  値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

このような電位調節をするために、本発明においては、一般式（I）で表されるフタロシアニン染料を用いる。

## 【0016】

## 【化5】

## 一般式 I



## 【0017】

一般式Iにおいて $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ はそれぞれ独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、または $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ 、または $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。ここで、前述のように、その置換基数を表す $a_1 \sim a_4$ が2以上の数を表す時、複数の $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ は、それぞれ全く同じ置換基であっても良く、あるいは例えば $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ が全て $-SO_2-Z$ であるが各Zが異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であっても良い。あるいは例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ が同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでも良い。

## 【0018】

Zはそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環

基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

$R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ がいずれも水素原子であることは好ましくない。

## 【 0 0 2 0 】

$R_1$ 、 $R_2$ およびZが表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。その他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

## 【 0 0 2 1 】

$R_1$ 、 $R_2$ およびZが表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。その他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

## 【0022】

$R_1$ 、 $R_2$ およびZが表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

## 【0023】

$R_1$ 、 $R_2$ およびZが表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

## 【0024】

$R_1$ 、 $R_2$ およびZが表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。

本発明で用いられる上記の電子吸引性基は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が正のものを表す。中でも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イ

ミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

# 【0025】

$R_1$ 、 $R_2$ およびZが表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。以下に $R_1$ 、 $R_2$ およびZで表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でも芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述のZ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

# 【0026】

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ および $Y_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ

ニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

## 【0027】

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

## 【0028】

Z、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ および $Y_4$ が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

## 【0029】

炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アリール基（例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル）、複素環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ



)、アリアルオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリアルチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシブ

ロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリアルオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

## 【0030】

前記一般式(I)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個以上有するものが好ましく、特にスルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも2個以上有するものが特に好ましい。

## 【0031】

$a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に0~4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に0~4の数を表す。なお、 $a_1 \sim a_4$ 及び $b_1 \sim b_4$ が2以上の数を表す時、複数の $X_1 \sim X_4$ 、及び $Y_1 \sim Y_4$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

## 【0032】

$a_1$ 、 $b_1$ は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の0~4の数を表し、特に好ましいのは、 $a_1$ が1または2を表し、 $b_1$ が3または2を表す組み合わせ

であり、その中でも  $a_1$  が 1 を表し、 $b_1$  が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

## 【0033】

$a_2$ ,  $b_2$ ,  $a_3$ ,  $b_3$ ,  $a_4$ ,  $b_4$  の各組み合わせにおいても、 $a_1$ ,  $b_1$  と同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

## 【0034】

M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

## 【0035】

M として好ましい物は、水素原子、金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO 等が挙げられる。また、水酸化物としては、 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$  等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、 $\text{AlCl}$ 、 $\text{SiCl}_2$ 、 $\text{VCl}$ 、 $\text{VCl}_2$ 、 $\text{VOCl}$ 、 $\text{FeCl}$ 、 $\text{GaCl}$ 、 $\text{ZrCl}$  等が挙げられる。

なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al 等が好ましく、Cu が最も好ましい。

## 【0036】

また、L (2 価の連結基) を介して Pc (フタロシアニン環) が 2 量体 (例えば、 $\text{Pc}-\text{M}-\text{L}-\text{M}-\text{Pc}$ ) または 3 量体を形成してもよく、その時の M はそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

## 【0037】

L で表される 2 価の連結基は、オキシ基  $-\text{O}-$ 、チオ基  $-\text{S}-$ 、カルボニル基  $-\text{CO}-$ 、スルホニル基  $-\text{SO}_2-$ 、イミノ基  $-\text{NH}-$ 、メチレン基  $-\text{CH}_2-$ 、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

## 【0038】

前記一般式 (I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

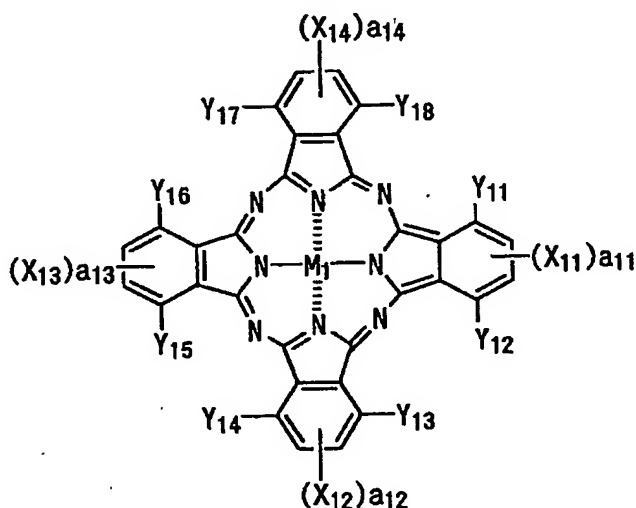
## 【0039】

前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料の中でも、下記一般式 (II) で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0040】

【化6】

一般式 II



【0041】

前記一般式 (II) において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$  は一般式 (I) 中の  $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$  とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 $M_1$  は一般式 (I) 中の  $M$  と同義であり、好ましい例も同様である。

【0042】

一般式 (II) 中、 $a_{11} \sim a_{14}$  はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表し、特に好ましいのは  $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$  であり、その中でも特に好ましいのは  $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$  のときである。

【0043】

$X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$  および  $X_{14}$  は、それぞれ全く同じ置換基であっても良く、あるいは例えば  $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$  および  $X_{14}$  が全て  $-SO_2-Z$  であるが各  $Z$  は互いに異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であっても良い。あるいは例えば  $-SO_2-Z$  と  $-SO_2NR_1R_2$  が

同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでも良い。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0044】

$X_{11} \sim X_{14}$ としては、それぞれ独立に $-\text{SO}-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 、または $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 、または $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ が好ましく、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ が最も好ましい。

【0045】

Zはそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合は好ましい。

【0046】

$R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。ただし $R_1$ 、 $R_2$ が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合は好ましい。

【0047】

$Y_{11} \sim Y_{18}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびス

ルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

$a_{11} \sim a_{14}$  はそれぞれ独立に 1 または 2 であることが好ましく、特に全てが 1 であることが好ましい。

$M_1$  は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

#### 【 0 0 4 8 】

前記一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料 1 分子中少なくとも 2 個以上有するものが好ましく、特にスルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも 2 個以上有するものが特に好ましい。

#### 【 0 0 4 9 】

前記一般式 (II) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

#### 【 0 0 5 0 】

本発明のフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの 4 つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の  $\sigma_p$  値の合

計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

【0051】

ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には  $\sigma_p$  値と  $\sigma_m$  値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年 (南光堂) に詳しい。

【0052】

前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基  $X_n$  ( $n=1\sim4$ ) および  $Y_m$  ( $m=1\sim4$ ) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式 (I) および (II) で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0053】

(1)  $\beta$ -位置換型：2 及びまたは 3 位、6 及びまたは 7 位、10 及びまたは 11 位、14 及びまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0054】

(2)  $\alpha$ -位置換型：1 及びまたは 4 位、5 及びまたは 8 位、9 及びまたは 12 位、13 及びまたは 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0055】

(3)  $\alpha$ ,  $\beta$ -位混合置換型：1～16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0056】

本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置が異なる）フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記  $\beta$ -位置換型、 $\alpha$ -位置換型、 $\alpha$ 、 $\beta$ -位混合置換型を使用する。

## 【0057】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行 'Phthalocyanines-Properties and Applications' (P. 1~54) 等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせて合成することができる。

## 【0058】

本発明の一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許 00/17275 号、同 00/08103 号、同 00/08101 号、同 98/41853 号、特開平 10-36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる  $\alpha$ 、 $\beta$ -位混合置換型混合物として得られる。

## 【0059】

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑



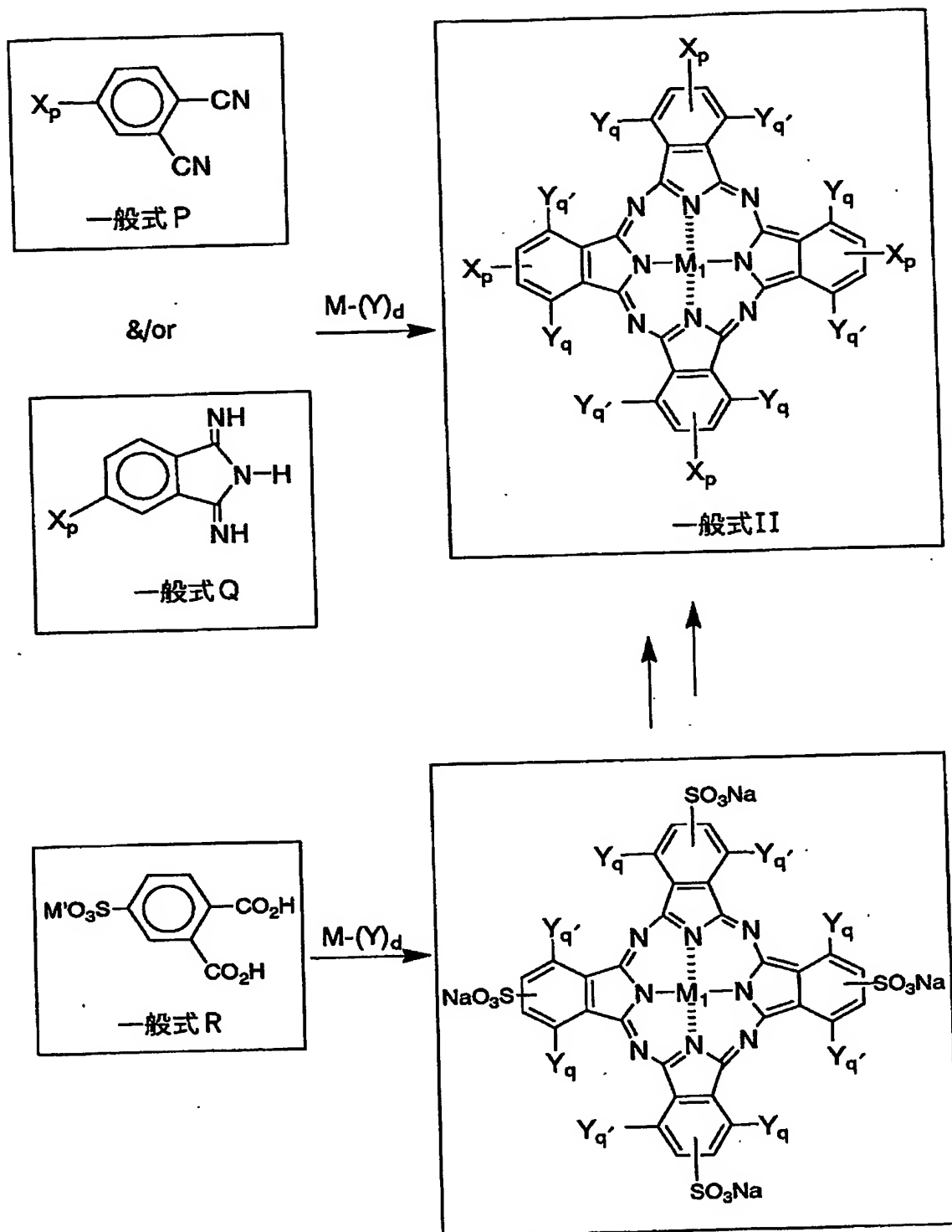
えるような合成法を用いることがより好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

それに対して、本発明の一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) および／またはジイミノイソインドリン誘導体 (化合物 Q) を一般式 (III) で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される 4-スルホフタロニトリル誘導体 (化合物 R) と一般式 (III) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

## 【 0 0 6 1 】

【化 7】



【0062】

上記各式中、 $X_p$ は上記一般式 (II) における $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ または $X_{14}$ に相当する。また、 $Y_q$ 、 $Y_{q'}$ はそれぞれ上記一般式 (II) における $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$

、 $Y_{14}$ 、 $Y_{15}$ 、 $Y_{16}$ 、 $Y_{17}$ または $Y_{18}$ に相当する。化合物Rにおいて、 $M'$  はカチオンを表す。 $M'$  が表わすカチオンとしては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【0063】

一般式 (III) :  $M-(Y)_d$

一般式 (III) 中、Mは前記一般式 (I) および (II) のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1～4の整数である。

【0064】

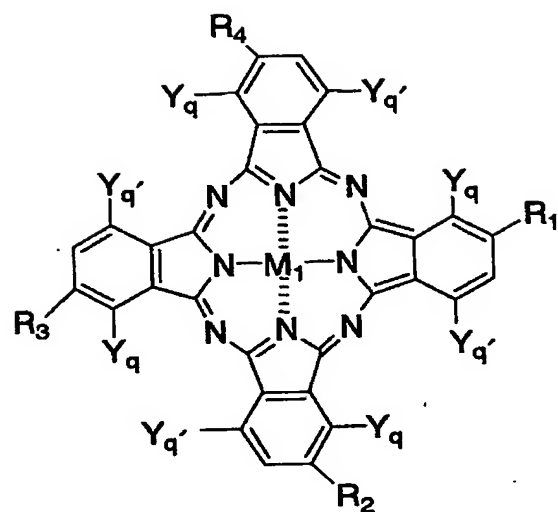
即ち、上記の合成法に従えば望みの置換基を特定の数だけ導入することができるのである。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は一般式 (I) の合成法と比較して極めて優れたものである。

【0065】

かくして得られる前記一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、 $X_p$ の各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物の混合物、すなわちβ-位置換型となっている。

【0066】

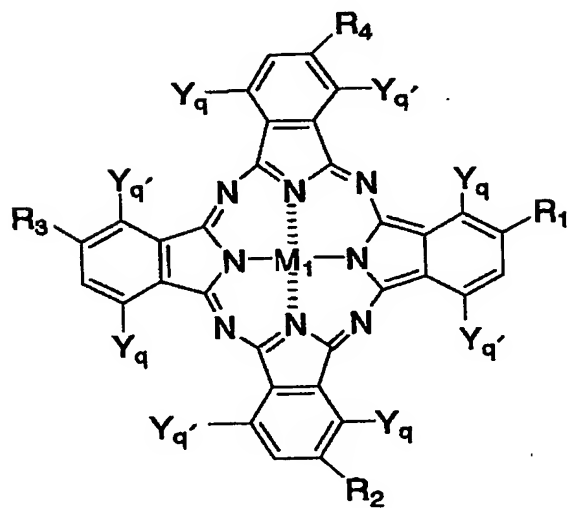
【化 8】



一般式 (a) - 1

【0067】

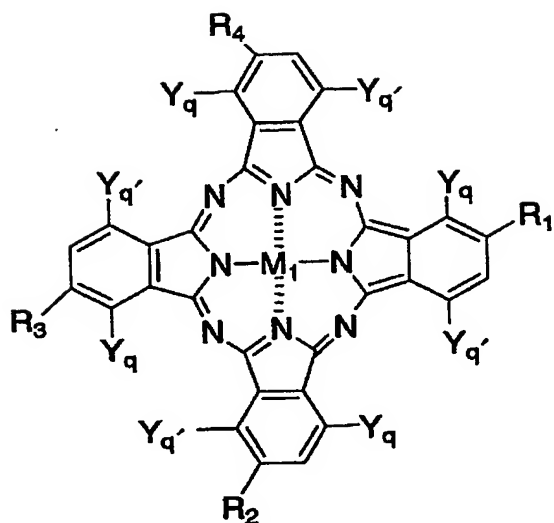
【化 9】



一般式 (a) - 2

【0068】

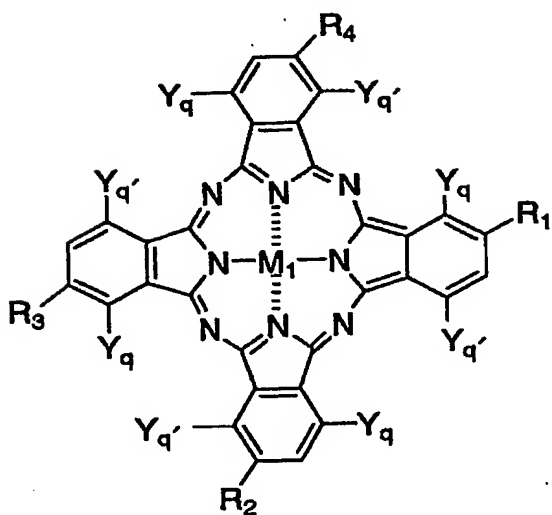
【化10】



一般式 (a) - 3

【0069】

【化11】



一般式 (a) - 4

【0070】

上記合成法において、 $X_p$ として全て同一のものを使用すれば $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ および $X_{14}$ が全く同じ置換基である $\beta$ 位置置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 $X_p$ として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置

換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式IIの染料の中でも互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できる為、特に好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、中でも $\alpha$ ,  $\beta$ -位混合置換型よりは $\beta$ -位置換型の方が色相・光堅牢性・耐オゾン性等において明らかに優れている傾向にあった。

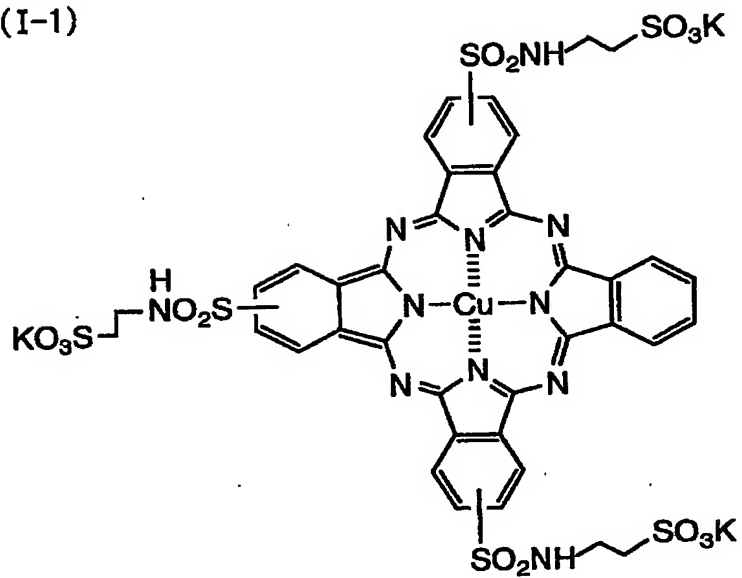
## 【 0 0 7 2 】

前記一般式(I)および(II)で表されるフタロシアニン染料の具体例(例示化合物I-1~I-12およびII-1~II-45)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

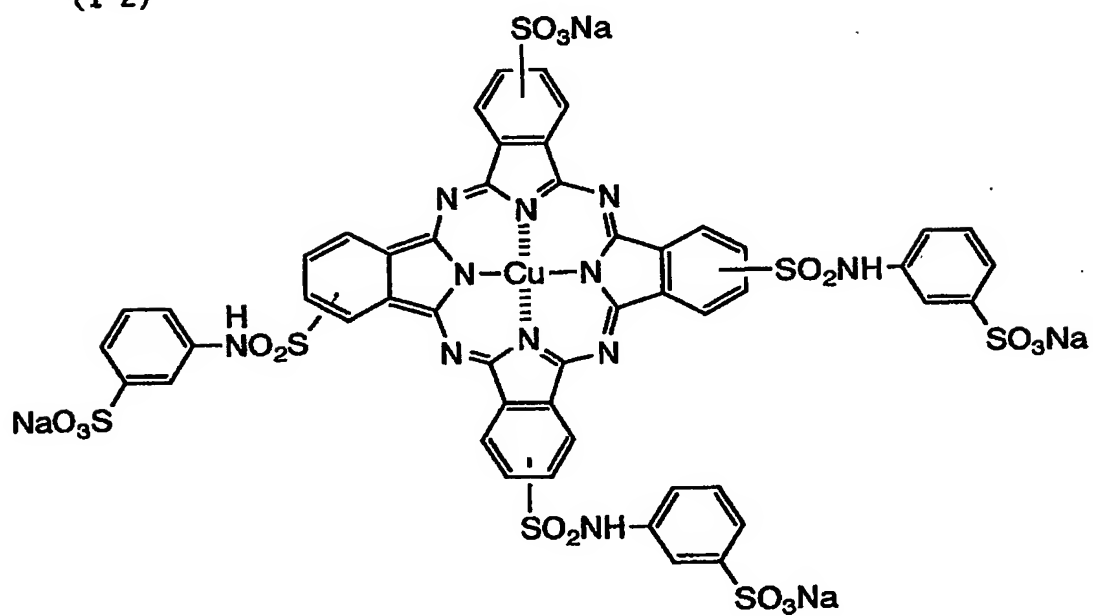
## 【 0 0 7 3 】

【化 1 2】

例示化合物  
(I-1)



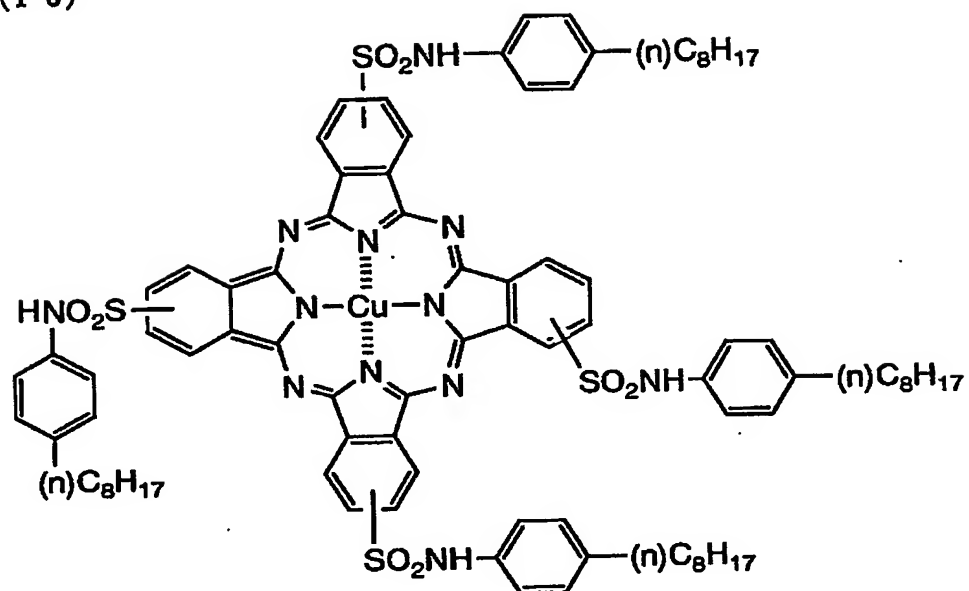
(I-2)



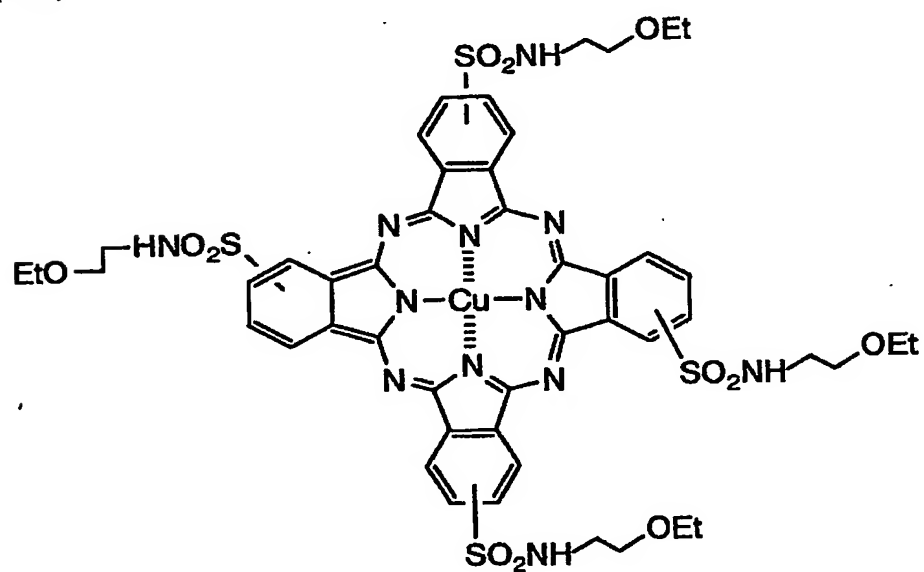
【0074】

【化 13】

(I-3)



(I-4)

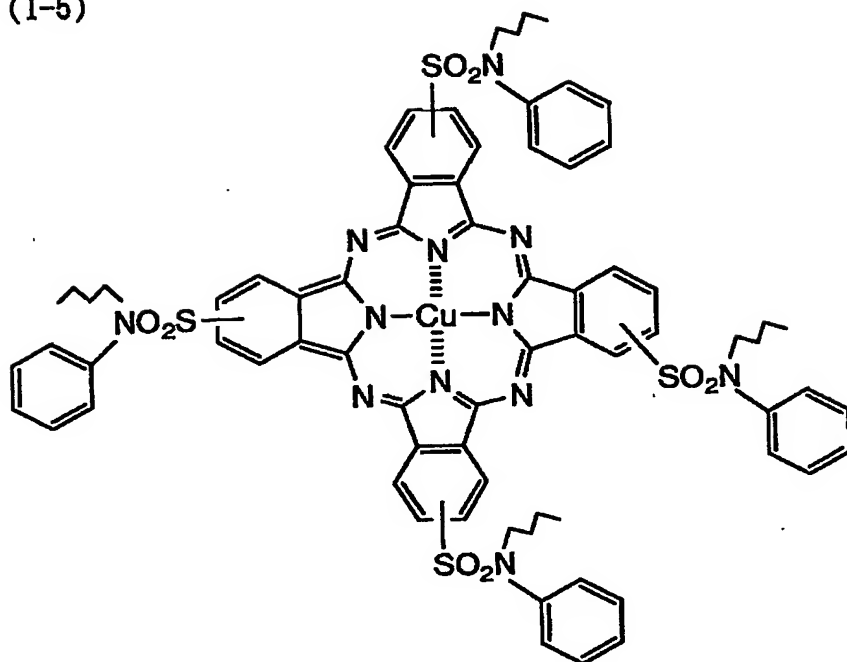


【0075】

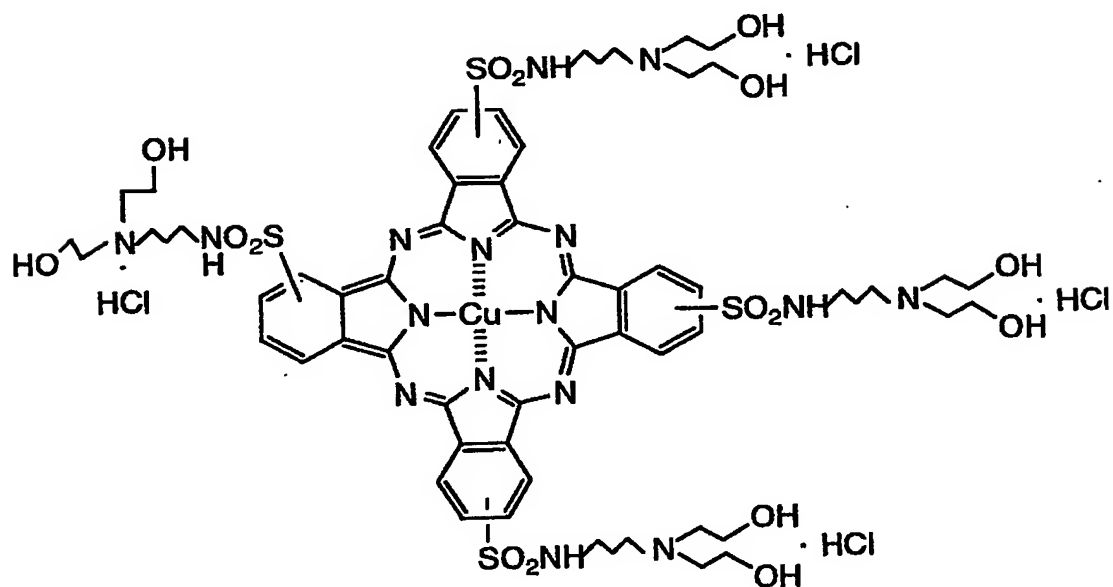


【化 14】

(I-5)



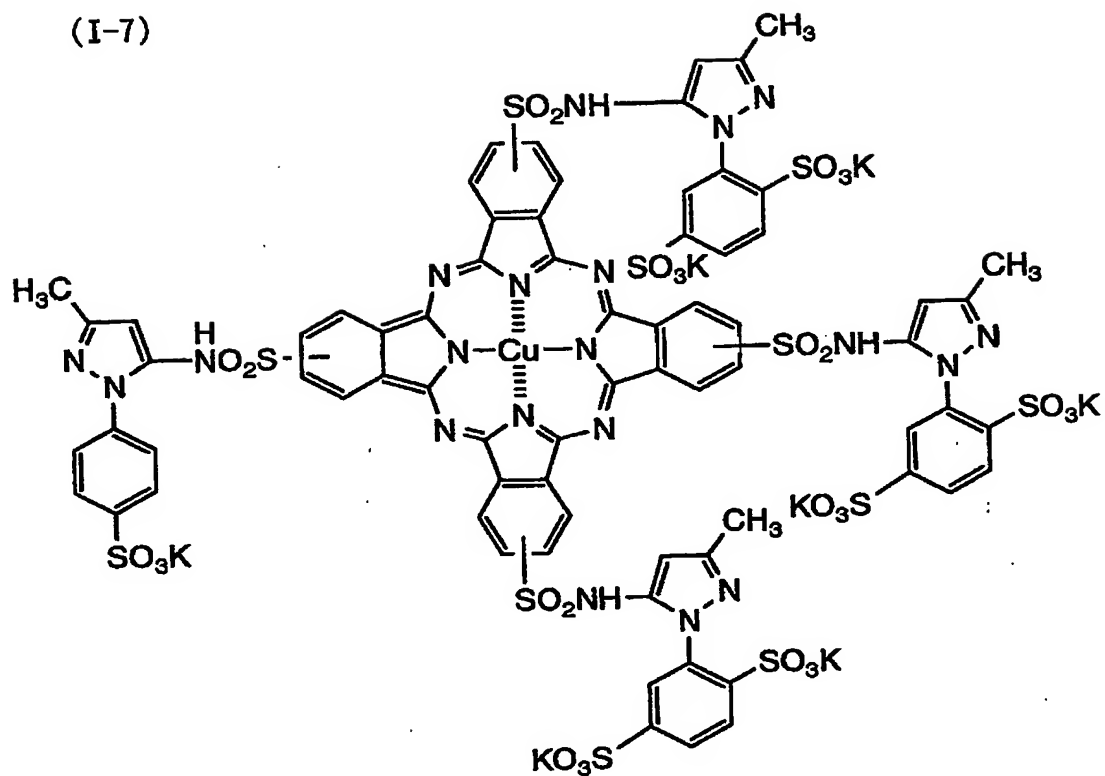
(I-6)



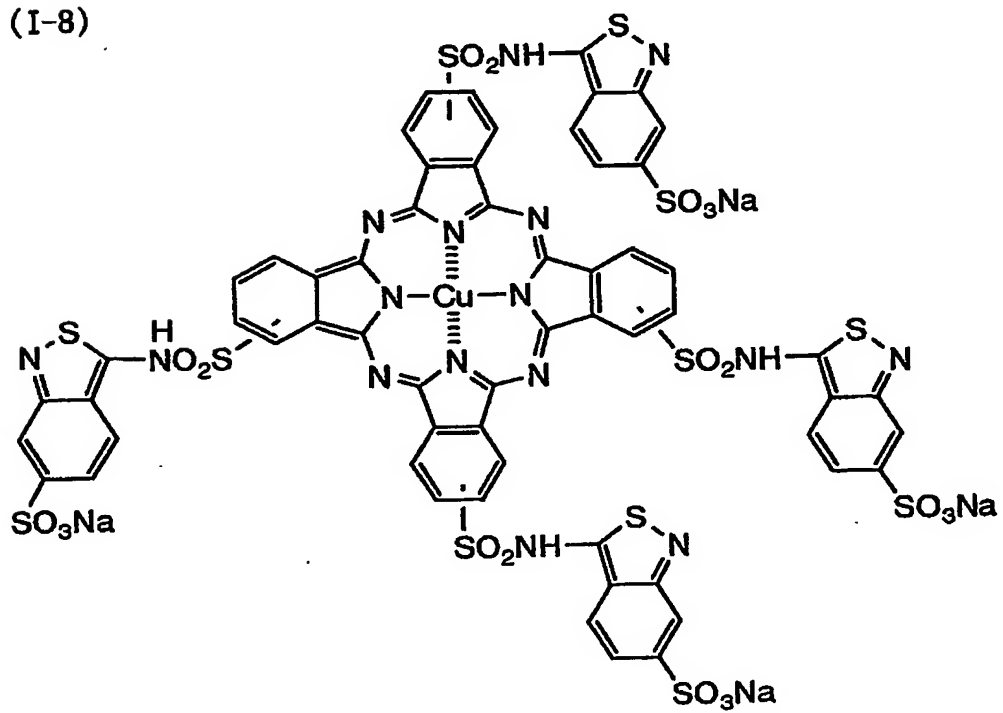
【0076】

【化 15】

(I-7)



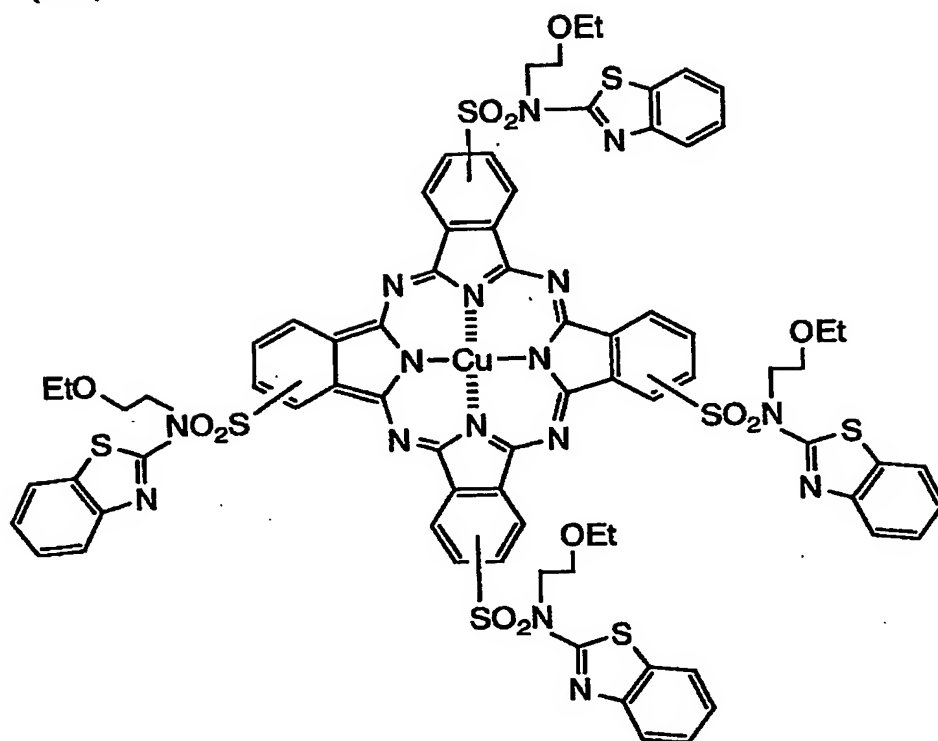
(I-8)



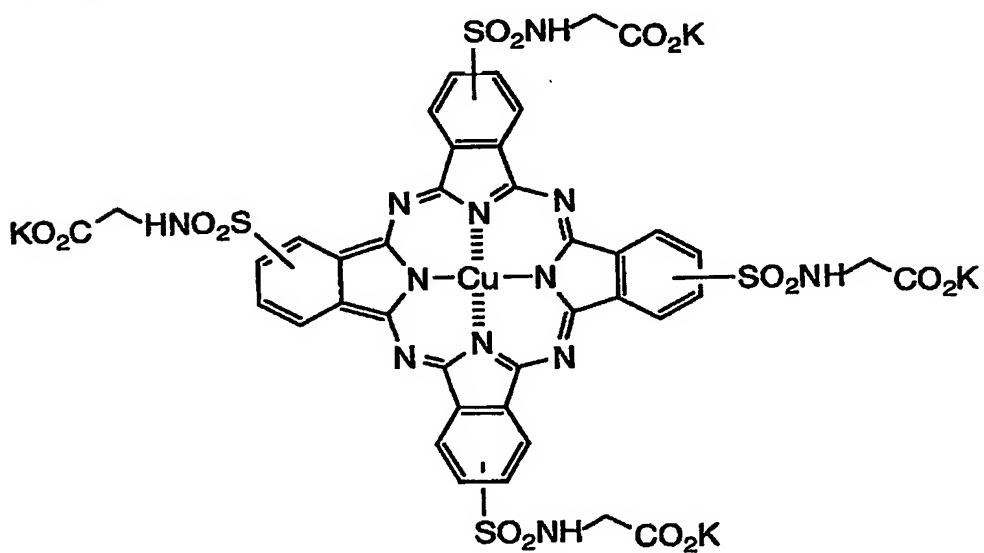
【0077】

【化 16】

(I-9)



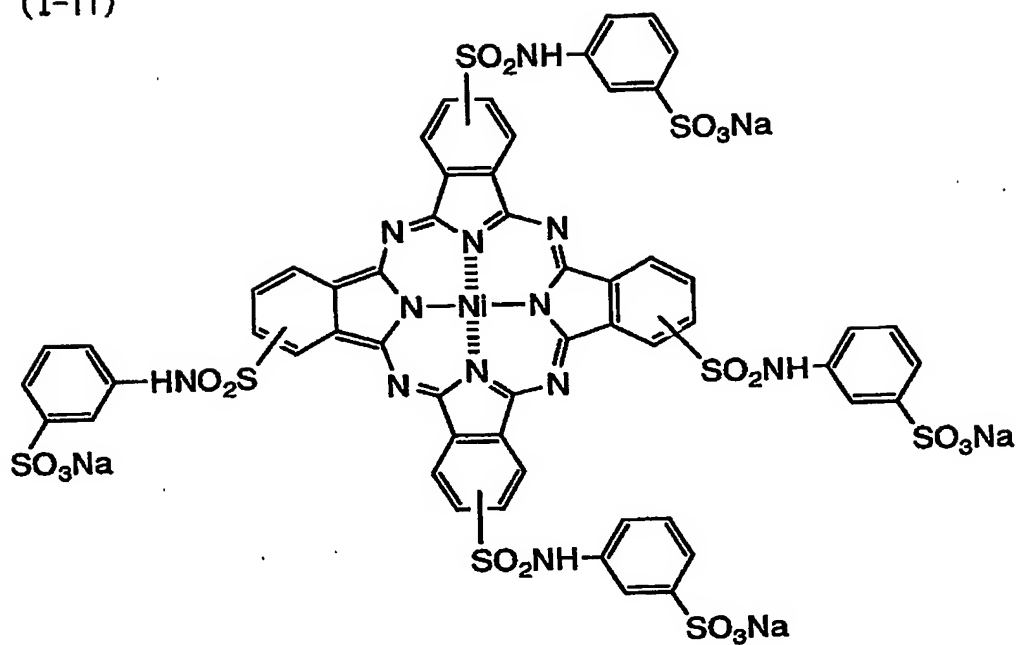
(I-10)



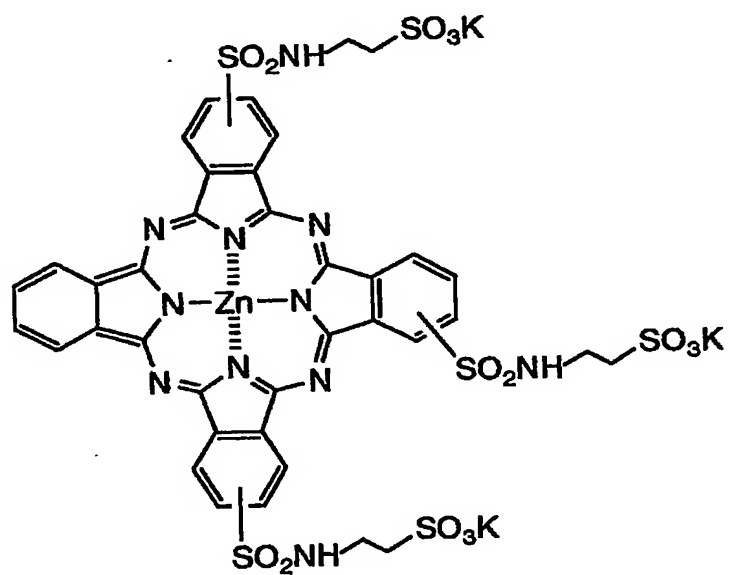
【0078】

【化 17】

(I-11)

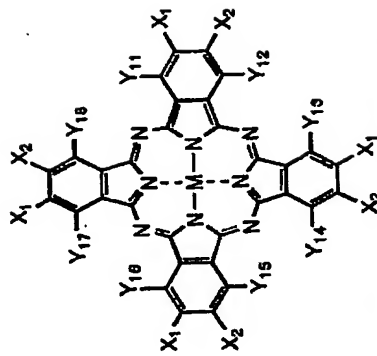


(I-12)



【0079】

【表 1】

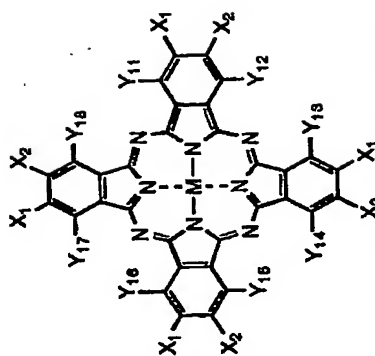


表中 (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>), (Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>), (Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>), (Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>), (Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>11</sub> , Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> , Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> , Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> , Y <sub>18</sub>
101	Cu	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> Li	H	H, H	H, H	H, H	H, H
102	Cu	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CO-NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> Na	H	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl
103	Cu	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> Li	H	H, H	H, H	H, H	H, H
104	Cu	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> Li	H	H, H	H, H	H, H	H, H
105	Ni	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -COONa	H	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl
106	Cu	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -COONa	CN	H, H	H, H	H, H	H, H
107	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -COOLi	H	H, H	H, H	H, H	H, H
108	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> Li	H	H, H	H, H	H, H	H, H
109	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> K	H	H, H	H, H	H, H	H, H
110	Cu	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CO <sub>2</sub> K	H	H, H	H, H	H, H	H, H

【0080】

【表 2】

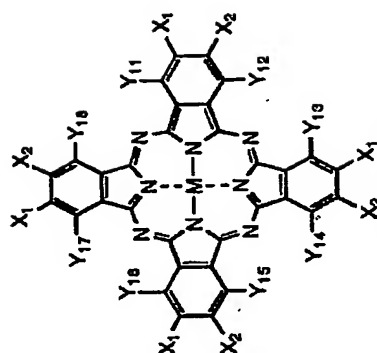


表中 (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>), (Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>), (Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>), (Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>), (Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>11</sub> , Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> , Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> , Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> , Y <sub>18</sub>
111	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$ OH 	H	H, H	H, H	H, H	H, H
112	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ OH 	$-\text{SO}_3\text{Li}$	H, H	H, H	H, H	H, H
113	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ OH 	H	H, H	H, H	H, H	H, H
114	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ OH 	$-\text{SO}_3\text{Li}$	H, H	H, H	H, H	H, H
115	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3$ CH <sub>3</sub>   C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	H, H	H, H	H, H	H, H
116	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ OH 	H	H, H	H, H	H, H	H, H
117	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ COOLi 	H	H, H	H, H	H, H	H, H

【0081】

【表 3】

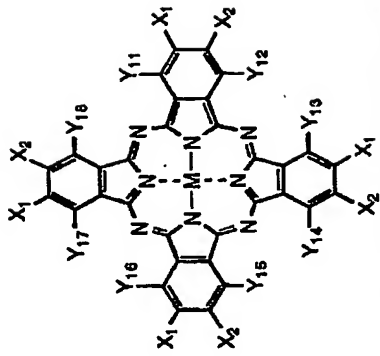


表中 (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>), (Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>), (Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>), (Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>), (Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>11</sub> , Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> , Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> , Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> , Y <sub>18</sub>
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOLi}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
123	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{t})$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H

.【0082】

【表 4】



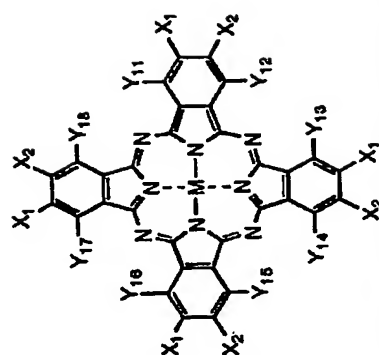
表中 (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>), (Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>), (Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>), (Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>), (Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>11</sub> , Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> , Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> , Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> , Y <sub>18</sub>
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	H, H	H, H	H, H	H, H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
130	Cu	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H

【0083】



【表 5】

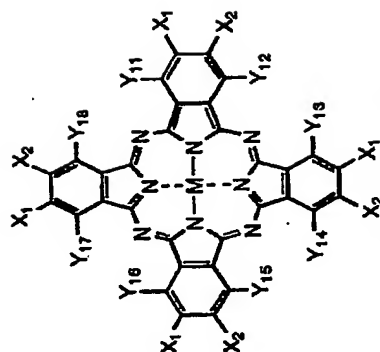


表中 (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>), (Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>), (Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>), (Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>), (Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>11</sub> , Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> , Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> , Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> , Y <sub>18</sub>
132	Cu	$\text{--SO}_2\text{NH--}$ $\text{--CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n})$	—	—	—	—	—
133	Cu	$\text{--SO}_2\text{NH--}$ $\text{--SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	—	—	—	—	—
134	Cu	$\text{--SO}_2\text{NH--}$ $\text{--SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	—	—	—	—	—
135	Cu	$\text{--SO}_2\text{--}$ $\text{--CO}_2\text{Na}$	—	—	—	—	—
136	Cu	$\text{--SO}_2\text{N--}$ $\text{--C}_4\text{H}_9(\text{n})$	—	—	—	—	—

【0084】

【表 6】

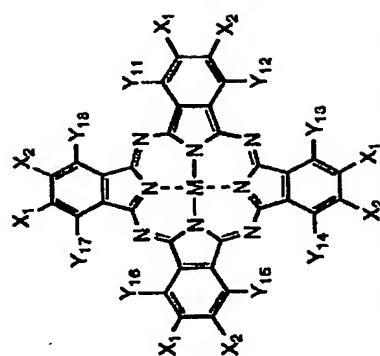


表中 (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>), (Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>), (Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>), (Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>), (Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>11</sub> , Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> , Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> , Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> , Y <sub>18</sub>
137	Cu		H	H, H	H, H	H, H	H, H
138	Cu		H	H, H	H, H	H, H	H, H
139	Cu		Cl	H, H	H, H	H, H	H, H
140	Cu		H	H, H	H, H	H, H	H, H

【0085】

【表 7】



表中 (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>), (Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>), (Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>), (Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>), (Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>11</sub> , Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> , Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> , Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> , Y <sub>18</sub>
141	Cu	$\text{---SO}_2\text{NH---CH---CH}_2\text{---CO---N---(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$ $\text{COONa}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
142	Cu	$\text{---SO}_2\text{NH---C}_6\text{H}_4\text{---NHC(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
143	Cu	$\text{---CO---NH---CH}_2\text{---CH---CO---NH---CH---CH}_2\text{CH}_2\text{---SO}_3\text{K}$ $\text{OH}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
144	Cu	$\text{---SO}_2\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---NH---CO---C}_6\text{H}_4\text{---CO---NH---CH---CH}_2\text{---COOLi}$ $\text{COOLi}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
145	Cu	$\text{---SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H

【表 8】

M-Pc(Xp<sub>1</sub>)<sub>m</sub>(Xp<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 表中(Xp<sub>1</sub>)、(Xp<sub>2</sub>)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物No.	M	Xp <sub>1</sub>	m	Xp <sub>2</sub>	n
146	Cu	$\text{CH}_3$   $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$   OH	1
147	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$   OH	1
148	Cu	$\text{CH}_3$   $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
149	Cu	$\text{CH}_3$   $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
150	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$\text{CH}_3$   $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	1
151	Cu	$\text{OH}$   $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
152	Cu	$\text{CH}_3$   $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.5
153	Cu	$\text{CH}_3$   $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
154	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\text{OH}$   $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	1
155	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	$\text{OH}$   $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2
156	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\text{OH}$   $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	1
157	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{OH}$   $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

【0087】

【表 9】


M-Pc(Xp<sub>1</sub>)<sub>m</sub>(Xp<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 表中(Xp<sub>1</sub>)、(Xp<sub>2</sub>)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp <sub>1</sub>	m	Xp <sub>2</sub>	n
158	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ OH 	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ OH 	1
159	Cu	$\text{—SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ OH 	1
160	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—NH—CH}_2\text{—COONa}$ CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COONa 	1
161	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—CH—CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ OH 	1
162	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH—CH—CH}_2\text{—OH}$ CH <sub>3</sub> 	1
164	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{K}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
166	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COONa}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3$ OH 	1
167	Cu	$\text{—SO}_2\text{(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—CH—CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ OH 	2.5	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N—(CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH)}_2$	1.5
168	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Na}$ CH <sub>3</sub> 	2	$\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N—(CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH)}_2$	2
169	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—CH}_3$ OH 	1
170	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{COOK}$	2	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—COOK}$ OH 	2

【0088】

【表 10】

表中(Xp<sub>1</sub>), (Xp<sub>2</sub>)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物No.	M	Xp <sub>1</sub>	m	Xp <sub>2</sub>	n
171	Cu	-CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> Na	3	 -SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	1
172	Cu	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	2	-CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOK OH	2
173	Cu	-SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	2	-CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> Li OH	2
174	Cu	-SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	3	-CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH	1
175	Cu	-SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	2	-CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -COOLi CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOLi	2
176	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH	3	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1
177	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	2	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH	1
178	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	3	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1
179	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> O-CH <sub>3</sub>	2
180	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> O-CH <sub>3</sub>	3	-SO <sub>2</sub> NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	1
181	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1
182	Cu	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH	2.5	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1.5

【0089】

【表 11】

M-Pc(Xp<sub>1</sub>)<sub>m</sub>(Xp<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 表中(Xp<sub>1</sub>)、(Xp<sub>2</sub>)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

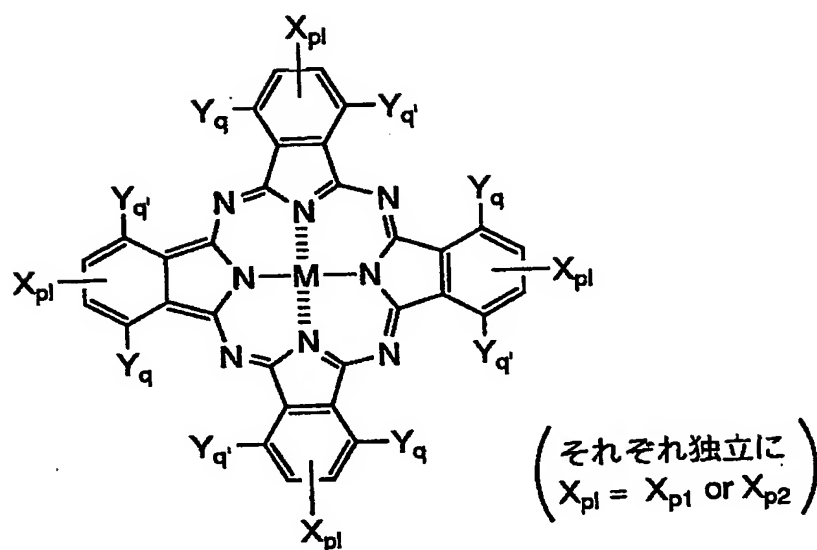
化合物 No.	M	Xp <sub>1</sub>	m	Xp <sub>2</sub>	n
183	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
188	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
190	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

【0090】

なお、表 8～11 に示される式  $M-Pc(Xp_1)_m(Xp_2)_n$  は、以下の構造式を表す。

【0091】

【化 18】



【0092】

前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料は、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0093】

本発明のインクジェット記録用インクは、前記フタロシアニン染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

【0094】

また、本発明のインクジェット用インクには、前記シアン色素とともにフルカラーの画像を得るため色調を整えるために、他の色素を併用してもよい。併用することが出来る色素の例としては以下を挙げることが出来る。

【0095】

イエロー色素としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフト



ール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン色素；例えばベンジリデン色素やモノメチンオキシノール色素等のようなメチン色素；例えばナフトキノン色素、アントラキノン色素等のようなキノン系色素などがあり、これ以外の色素種としてはキノフタロン色素、ニトロ・ニトロソ色素、アクリジン色素、アクリジノン色素等を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

## 【0096】

マゼンタ色素としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン色素；例えばアリーリデン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、オキシノール色素のようなメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系色素、例えばジオキサジン色素等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

## 【0097】

シアン色素としては、例えばインドアニリン色素、インドフェノール色素のようなアゾメチン色素；シアニン色素、オキシノール色素、メロシアニン色素のようなポリメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素；フタロシアニン色素；アントラキノン色素

；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ色素、インジゴ・チオインジゴ色素を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ色素などのブラック色素も使用することが出来る。

#### 【0098】

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒(Pa・s)であるが、通常はミリパスカル秒(mPa・s)を用いる。

#### 【0099】

本発明のインク粘度は、25℃において1～20mPa・sである。更に好ましくは2～15mPa・sであり、特に好ましくは2～10mPa・sである。30mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

#### 【0100】

インク溶剤の添加量は、インクジェット記録用インクに対して5～70質量%の範囲で用いられることが好ましく、10～60質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、インク溶剤は2種以上を併用することができる。

#### 【0101】

また、本発明において粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例

えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）－材料の開発動向・展望調査－」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

## 【0102】

本発明で用いるインクの表面張力は25℃において20～50 mN/m以下であることが好ましく、20～40 mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が50 mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20 mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

表面張力を調整する目的で、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、インクジェット用インクに対して0.01～20質量%の範囲で用いられることが好ましく、0.1～10質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、界面活性剤は2種以上を併用することができる。

## 【0103】

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に前記フタロシアニン染料を溶解させ、さらに界面活性剤やその他の添加剤を溶解および／または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

本発明で使用する染料がは実質的に水溶性のものである場合、具体的には20℃における色素の水への溶解度は2質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは5質量%以上である。

## 【0104】

水性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特願2000-200780号、同2000-249799

号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

## 【 0 1 0 5 】

前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、

## 【 0 1 0 6 】

エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれ

る。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【 0 1 0 7 】

前記フタロシアニン染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は 1 5 0 ℃ 以上であるが、好ましくは 1 7 0 ℃ 以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2，4-ジ-*tert*-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1，1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2，4-ジシクロペンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、*N*，*N*-ジエチルドデカンアミド、*N*，*N*-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2，4-ジ-*tert*-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（*N*，*N*-ジブチル-2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量 1 0 % ~ 8 0 % のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2，4-ジ-*tert*-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）フ

エノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2-(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

#### 【0108】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43

541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01～3.0倍量、好ましくは0.01～1.0倍量で使用する。

#### 【0109】

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0110】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

#### 【0111】

本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル

硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

## 【0112】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_2-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

## 【0113】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さく



することが必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が $0.1\sim 1$ 質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定器（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」（室井宗一著 高分子刊行会）119ページに記載がある。

#### 【0114】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな影響を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク $1\mu\text{L}$ 中で $5\mu\text{m}$ 以上の粒子を10個以下、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

#### 【0115】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることがで

きるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー (A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー (株式会社スギノマシン) 等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) があげられる。

#### 【0116】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

#### 【0117】

本発明では以上の化合物のほかにインクジェット用記録インクとして用いる場合には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤

、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

## 【0118】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。

具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

## 【0119】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等も用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

## 【0120】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782

号公報、同 5-197075 号公報、同 9-34057 号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭 46-2784 号公報、特開平 5-194483 号、米国特許第 3214463 号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭 48-30492 号公報、同 56-21141 号公報、特開平 10-88106 号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平 4-298503 号公報、同 8-53427 号公報、同 8-239368 号公報、同 10-182621 号公報、特表平 8-501291 号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャー No. 24239 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

## 【0121】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャー No. 17643 の第 VII の I ないし J 項、同 No. 15162、同 No. 18716 の 650 頁左欄、同 No. 36544 の 527 頁、同 No. 307105 の 872 頁、同 No. 15162 に引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁～137 頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

## 【0122】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02～5.00 質量% 使用するのが好ましい。尚、これらの詳細については「防菌防黴辞典」（日本防菌防黴学会辞典編集委員会編）等に記載されている。又、防錆剤としては例えば、酸性亜鉛硫酸塩、チオ硫酸

ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、4 硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらはインク中の 0. 0 2 ~ 5. 0 0 質量% 使用するのが好ましい。

## 【 0 1 2 3 】

本発明に使用される pH 調整剤は pH 調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、25℃でのインクの pH が 8 ~ 11 に調整されているものである。pH が 8 未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11 を超えると耐水性が劣化する。pH 調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニウムなどが挙げられる。また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

## 【 0 1 2 4 】

本発明に使用される表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等をお挙げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることが出来る。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURF

YNOLS (AirProducts Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。本発明のインクの表面張力はこれらを使用し、あるいは使用しないで20~60 mN/m以下に調整することがより好ましい。さらに25~45 mN/mが好ましい。

## 【0125】

さらに本発明において、ポリマー微粒子分散物を用いることもできる。これらの詳細については特願2001-63780号に記載されている。

本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

## 【0126】

本発明のインクは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

## 【0127】

以下に本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造され

たもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of いずれであってもよく、支持体の厚み  $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 、坪量は  $10 \sim 250 \text{ g/m}^2$  が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け色素（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

## 【 0 1 2 8 】

支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

## 【 0 1 2 9 】

上記顔料を受容層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平 1 0 - 8 1 0 6 4 号、同 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、同 1 0 - 1 5 7 2 7 7 号、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号、同 1 0 - 3 4 8 4 0 9 号、特開 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 1 号、同 2 0 0 0 - 4 3 4 0 1 号、同 2 0 0 0 - 2 1 1 2 3 5 号、同 2 0 0 0 - 3 0 9 1 5 7 号

、同 2001-96897 号、同 2001-138627 号、特開平 11-91242 号、同 8-2087 号、同 8-2090 号、同 8-2091 号、同 8-2093 号、同 8-174992 号、同 11-192777 号、特開 2001-301314 号などに開示されたものを用いることができる。

【0130】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または 2 種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0131】

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭 48-28325 号、同 54-74430 号、同 54-124726 号、同 55-22766 号、同 55-142339 号、同 60-23850 号、同 60-23851 号、同 60-23852 号、同 60-23853 号、同 60-57836 号、同 60-60643 号、同 60-118834 号、同 60-122940 号、同 60-122941 号、同 60-122942 号、同 60-235134 号、特開平 1-161236 号の各公報、米国特許 2484430 号、同 2548564 号、同 3148061 号、同 3309690 号、同 4115124 号、同 4124386 号、同 4193800 号、同 4273853 号、同 4282305 号、同 4450224 号の各明細書に記載がある。特開平 1-161236 号公報の 212～215 頁に記載のポリマ



一媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

## 【0132】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

## 【0133】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等が挙げられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものが挙げられる。

## 【0134】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合

物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭 5 7 - 9 0 5 3 号（第 8 ～ 1 7 欄）、特開昭 6 1 - 2 0 9 9 4 号、同 6 2 - 1 3 5 8 2 6 号の各公報に記載がある。

## 【 0 1 3 5 】

硬膜剤としては特開平 1 - 1 6 1 2 3 6 号公報の 2 2 2 頁、特開平 9 - 2 6 3 0 3 6 号、特開平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、特開 2 0 0 1 - 3 1 0 5 4 7 号、に記載されている材料等を用いることが出来る。

## 【 0 1 3 6 】

その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH 調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は 1 層でも 2 層でもよい。

## 【 0 1 3 7 】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

## 【 0 1 3 8 】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼ

ラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

## 【0139】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

## 【0140】

本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

## 【0141】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明するが、これに限定されるものではない。

## 【0142】

## （実施例1）

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後 KOH 10mol/l にて pH=9 に調製し、グリセリン、水にて粘度 6 mPa・sec に微調節し、平均孔径 0.25 μm のマイクロフィルターで減圧濾過しライトシアン用インク液を調製した。

## 【0143】

本発明のシアン色素（例示化合物 154）	17.5g/L
ジエチレングリコール	164g/L
グリセリン	123g/L
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	119g/L
トリエタノールアミン	6.5g/L
ベンゾトリアゾール	0.07g/L
PROXEL XL2	3.5g/L
界面活性剤（w-1）	10g/L

## 【0144】

さらに色素種添加物を変更し、グリセリン量、水量で微調整し粘度を 6mPa・sec に揃えた、シアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクを調製し、表 12 に示すインクセット 101 を作成した。

## 【0145】

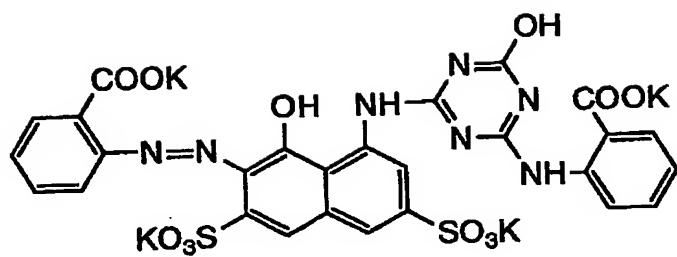
【表 1 2】

	ライトシア ン	シアン	ライトマセ <sup>ン</sup> タ	マセ <sup>ン</sup> タ	イロ-	フ <sup>ラ</sup> ック
染料(g/l)	154 17.5	154 68.0	A-1 10.2	A-1 30.8	A- 4 28.0	A- 5 20.0 A- 6 39.0 A- 7 17.0 A- 3 20.0
シ <sup>エ</sup> チレンク <sup>リ</sup> コール (g/l)	164	107	150	110	160	20
尿素(g/l)	—	—	37	46	—	—
ク <sup>リ</sup> セリン(g/l)	123	110	130	160	150	120
トリエチレンク <sup>リ</sup> コールモノ フ <sup>チ</sup> ルエーテル(g/l)	119	127	130	140	130	—
シ <sup>エ</sup> チレンク <sup>リ</sup> コールモノ フ <sup>チ</sup> ルエーテル(g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ヒ <sup>ロ</sup> リト <sup>ン</sup> (g/l)	—	20	40	—	—	80
界 面 活 性 剤 (g/l)	10	10	6	12	3	5
	6.5	10	7	7	1	18
トリエタノールアミン (g/l)	0.07	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08
ハ <sup>ン</sup> リ <sup>ト</sup> リアリ <sup>ール</sup> (g/l)	1.0	4.0	5.0	4.5	3	4
Proxel XL2 (g/l)						
脱イオン水を加え、1リッターとする。						

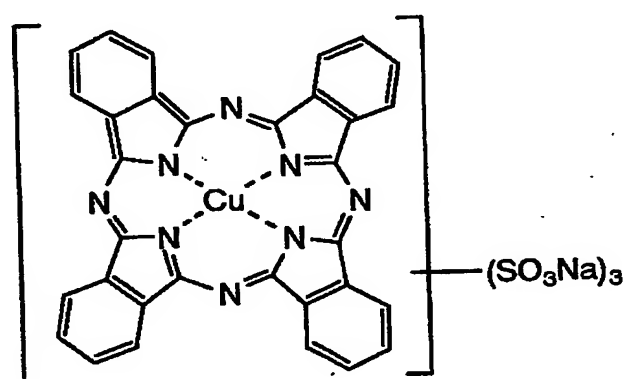
【0146】

【化19】

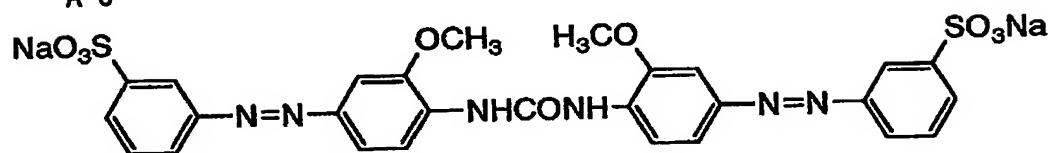
A-1



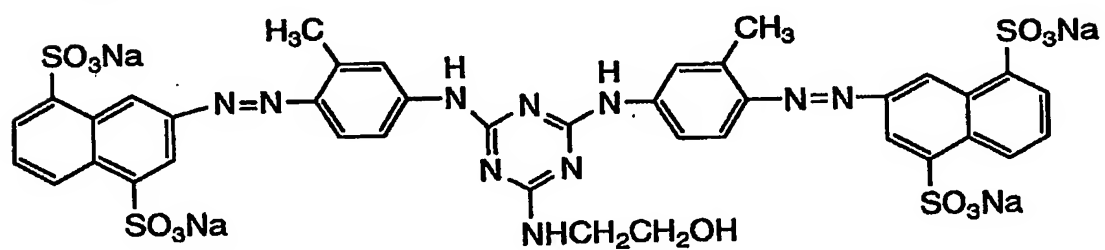
A-2



A-3



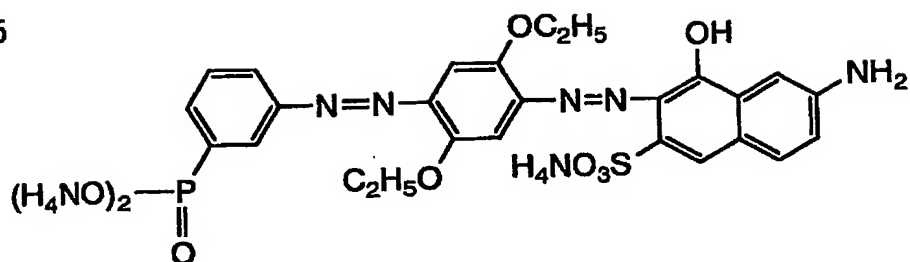
A-4



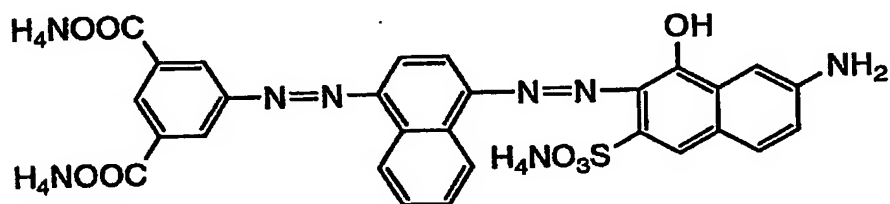
【0147】

【化 20】

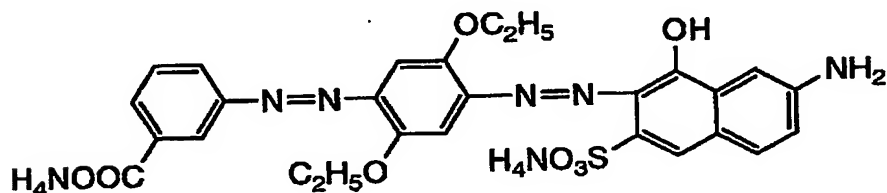
A-5



A-6



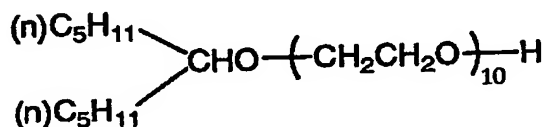
A-7



【0148】

【化 21】

(W-1)



【0149】

次にインクセット101のライトシアン、シアンインクについて色素種、粘度をグリセリン、水で表13に従うように変更し、インクセット102-109を作成した。なお、インクセット102-109のライトマゼンタインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクは、色素種と粘度が101と同様のものを使用した。

【0150】

【表13】

インク セット		ライトシアン	シアン	備考
101	染料 粘度	154 6mPa・sec	154 6mPa・sec	本発明
102	染料 粘度	154 6mPa・sec	154 5mPa・sec	本発明
103	染料 粘度	154 4mPa・sec	154 6mPa・sec	本発明
104	染料 粘度	154 10mPa・sec	154 6mPa・sec	本発明
105	染料 粘度	154 5mPa・sec	154 10mPa・sec	本発明
106	染料 粘度	154 30mPa・sec	154 4mPa・sec	比較
107	染料 粘度	154 30mPa・sec	154 30mPa・sec	比較
108	染料 粘度	154 0.8mPa・sec	154 0.8mPa・sec	比較
109	染料 粘度	A-2 6mPa・sec	A-2 6mPa・sec	比較

【0151】

次にこれらのインクセット101～109をインクジェットプリンターPM800C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

「印刷性能①」の評価はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルのからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、印字の乱れを評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

「印刷性能②」はカートリッジを60℃にて2日放置した後、印刷性能①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

「乾燥性」は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。



細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて「細線の滲み①」の評価を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による「細線の滲み②」の評価も行った。

「耐水性」については得られた画像を10秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを評価した。

### 【0152】

画像保存性については、シアンのベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

「光堅牢性」は印字直後の画像濃度 $C_i$ を反射濃度計 (X-Rite 310 TR) にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光 (8万5千ルクス) を7日照射した後、再び画像濃度 $C_f$ を測定し色素残存率 $C_i/C_f \times 100$ を求め評価を行った。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が85%以上の場合をA、2点が85%未満の場合をB、全ての濃度で85%未満の場合をCとした。

「熱堅牢性」については、70~80% RHの条件下に7日間に試料を保存する前後での濃度を、反射濃度計 (X-Rite 310 TR) にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

「耐オゾン性」については、外気を取り入れ80℃に加熱した条件下に7日間試料を保存する前後での濃度を反射濃度計 (X-Rite 310 TR) にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

得られた結果を表14、表15に示す。

### 【0153】

【表 14】

インク セット	印字性能 1	印字性能 2	乾燥性	細線の しみ 1	細線の しみ 2	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	○	○	○
105	A	A	○	○	○	○
106	B	A	○	○	○	○
107	C	A	×	○	○	△
108	C	C	○	×	△	○
109	A	B	○	○	○	○

【0154】

【表 15】

インク セット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス耐性	備考
101	A	A	A	本発明
102	A	A	A	本発明
103	A	A	A	本発明
104	A	A	A	本発明
105	A	A	A	本発明
106	A	A	A	比較
107	A	A	A	比較
108	A	A	A	比較
109	B	B	C	比較

【0155】

本発明のインクを用いた場合、印字性能①及び②が優れていることから、優れた吐出安定性を得られることが分かる。耐水性、光および熱堅牢性についても良好な性能を示すことが分かる。また、本発明のインクは細線を出力する際にもじみがなく良好な性能を示している。

尚、本発明において使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

【0156】

(実施例2)

実施例 1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター B J - F 8 5 0 (CANNON 社製) のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フィルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙 E X にプリントし、実施例 1 と同様な評価を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。また受像紙が E P S O N 社製 P M 写真用紙、キャノン社製 P R 1 0 1 の場合でも同様の効果が見られた。

## 【 0 1 5 7 】

## (実施例 3)

染料 (例示化合物 1 8 9) 7 g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 4 g を高沸点有機溶媒 (s - 1) 6 g、高沸点有機溶媒 (s - 2) 1 0 g、及び酢酸エチル 5 0 m l 中に 7 0 °C にて溶解させた。この溶液に 5 0 0 m l の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC) にて 6 0 M P a の圧力で 5 回通過させることで微粒子化を行った。更に出来あがった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。

こうして得られた油溶性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール 1 4 0 g、グリセリン 6 4 g、界面活性剤 (w - 1) 1 3 g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水 9 0 0 m l を加え、K O H 1 0 m o l / l にて p H = 9 に調整し、グリセリン量、水量により粘度を調製し表 1 6 に従うライトシアンインクを作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラック U P A (日機装株式会社) を用いて測定したところ 5 8 n m であった。

さらに使用する染料種、高沸点有機溶媒を変更し、表 1 6 に示すインクセット 2 0 1 のマゼンタインク、ライトマゼンタインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを作成した。

## 【 0 1 5 8 】

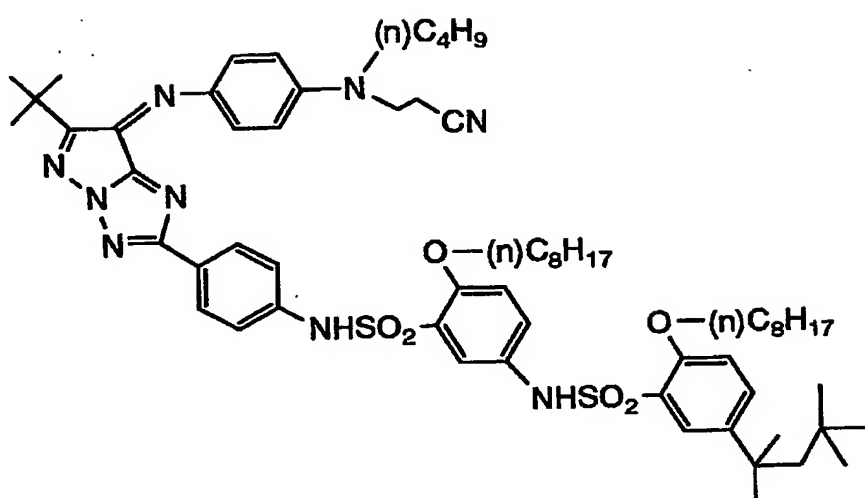
【表 16】

	ライトシアン	シアン	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	ブラック
染料(g/l)	189 7.0	189 35.0	M-1 5.0	M-1 20.0	Y-3 28.0	C-2 19.0 M-1 10.0 Y-3 14.0
高沸点有機溶媒 (g/l)	S-1 6.0 S-2 10.0	25.0 45.0	4.0 6.0 0	14.0 25.0 0	20.0 35.0	30.0 53.0
シ*オクチルスルホ*ハク酸 ナ ト リ ウ ム (g/l)	4.0	30.0	6.2	23.0	35.0	52.0
シ*エチレン*リコール (g/l)	140	140	130	140	130	120
尿素(g/l)	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
グリセリン(g/l)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
トリエタノールアミン (g/l)	10 0.08	10 0.08	10 0.08	10 0.08	10 0.08	10 0.08
ヘ*ンリ*トリアリ*ール (g/l)	13	13	13	13	13	13
界面活性剤 W-1 (g/l)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Proxel XL2 (g/l)						
脱イオン水を加え、1リッターとする。						
体積平均粒子 サイズ	58nm	65nm	50nm	55nm	60nm	70nm

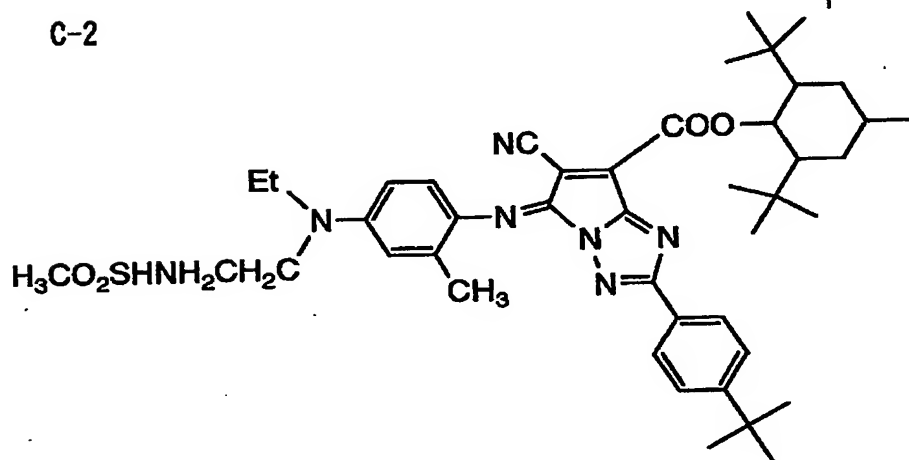
【0159】

【化 2 2】

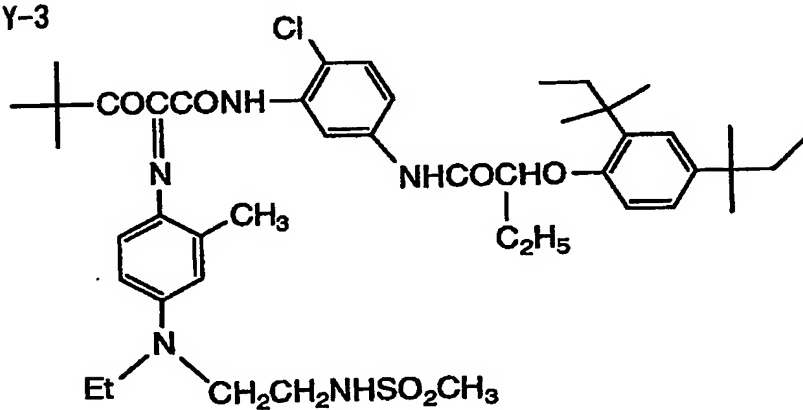
M-1



C-2



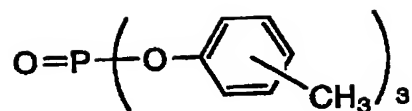
Y-3



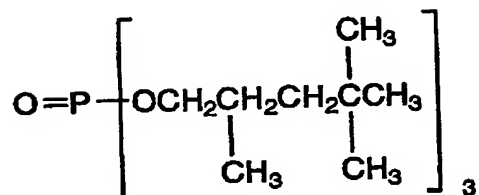
【0160】

【化 23】

S-1



S-2



【0161】

同様にマゼンタインク、ライトマゼンタインク、イエローインク、ブラックインクの処方を変更せずに表17に従ってインクセット202～208を作成した。

【0162】

本発明の化合物の添加量は全て2.0質量%になるようにした。

さらに、染料種をC-2に変更した以外はインクセット201と同処方で比較例のインクセット209を作成した。次にこれらのインクセット201～209をインクジェットプリンターPM770C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、実施例1と同様な評価を行った。得られた結果を表17に示す。

【0163】

【表 17】

インク セット	染料	粘度 mPa·sec	吐出 安定 性	光 堅牢性	ガス 耐性	耐水性	細線の しみ①	細線の しみ②	備考
201	189	5	A	A	A	A	○	○	本発明
202	189	3	A	A	A	A	○	○	本発明
203	189	10	A	A	A	A	○	○	本発明
204	182	4	A	A	A	A	○	○	本発明
205	180	4	A	A	A	A	○	○	本発明
206	187	5	A	A	A	A	○	○	本発明
207	189	30	B	A	A	A	○	○	比較
208	189	0.8	C	A	A	A	×	△	比較
209	C-2	5	A	A	B	A	○	○	比較

## 【0164】

本発明のインクは吐出安定性に優れており、耐候性（光および熱堅牢性、耐オゾン性）、耐水性のいずれも良好であり、細線のしみのない記録画像を得られることが分かる。

## 【0165】

## 【発明の効果】

本発明によれば、取り扱い性・臭気・安全性等の点から有利な水性インクにおいて、吐出安定性が高く、色相も良好で、耐候性や耐水性にも優れ、細線のしみのない記録画像を得ることができるインクジェット記録用インクを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 取り扱い性・臭気・安全性等の観点から水性インクにおいて、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相が良好で、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点が無く、過酷な条件下での画像保存性を良好なインクジェット記録用インクを提供すること。さらに長期間、あるいは過酷な条件下に経時したインクでも吐出安定性が高いインクセットを提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される少なくとも1種の染料を、水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット記録用インクであって、25℃における該インクの粘度が $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【選択図】 なし



特2002-017433

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社